

*See English Equivalent US 4,572,917*

## PRODUCTION OF SILICONE FOAM

**Publication number:** JP61103945

**Publication date:** 1986-05-22

**Inventor:** DANIERU GUREIBAA; ROBAATO EDOWAATO  
KARINOUSUKII

**Applicant:** DOW CORNING

**Classification:**






- **International:** **C08J9/00; C08J9/30; C08J9/00;** (IPC1-7): C08J9/30

- **European:** C08J9/00N; C08J9/30

**Application number:** JP19850238559 19851024

**Priority number(s):** US19840665224 19841026

**Also published as:**

 EP0183370 (A2)  
 US4572917 (A1)  
 EP0183370 (A3)  
 BR8505333 (A)  
 EP0183370 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP61103945

Abstract of corresponding document: **US4572917**

A method of manufacturing a fiber reinforced silicone foam is described. An aqueous silicone emulsion that cures upon drying at ambient temperature to an elastomeric film is combined with inorganic fibers having a diameter of less than 25 micrometers and a length of less than 10 mm to form a mixture. Air is dispersed through the mixture to form a stable froth. Removing the water from the stable froth yields an open-cell foam having cell walls comprising a thin layer of silicone elastomer reinforced with fibers. If electrically conductive fibers are used, the foam can be electrically conductive.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-103945

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 9/30

識別記号

CFH

庁内整理番号

8517-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリコン発泡体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-238559

⑰ 出 願 昭60(1985)10月24日

優先権主張 ⑱ 1984年10月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 665224

㉑ 発 明 者 ダニエル グレイバー アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド, オッタワ ストリート 4514

㉒ 発 明 者 ロバート エドワート アメリカ合衆国ミシガン州オウバーン, サウス ナイン  
カリノウスキー マイル 4426

㉓ 出 願 人 ダウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) (i) 100重量部の分散シリコンポリマーを供給するのに十分なシリコンエマルションであつて、周囲温度で乾燥させると硬化してエラストマーフィルムになる水性水中油型エマルションであり、シリコンポリマー、界面活性剤、水および所望により充填剤、硬化剤および増粘剤を含み、35～80重量%の固形分含量を有する前記エマルション、及び

(ii) 長さ：直径が10：1より大きい比である、25ミクロン未満の直径および10mm未満の長さを有する無機繊維5～50重量部から本質的に成る群から選ばれる成分を大気圧で組合せて、工程(i)において安定な泡を形成することができる安定なエマルションである混合物を形成し、次いで、

(a) 前記の混合物中に空気を分散させて安定な

泡を生成させ、同時に前記の泡全体に前記の繊維を分散させ、次いで、

(b) 前記の安定な泡から水を除去して、繊維で強化されたシリコンエラストマーの薄層から成る気泡壁を有する連続気泡発泡体を生成させることから本質的に成ることを特徴とするシリコン発泡体の製造方法。

(2) 前記の繊維が導電性である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記のエマルション(i)が、連続水性相と分散相から成り、該分散相が1分子当り約2個の珪素結合ヒドロキシル基を含有するアニオン状に安定化されたヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサン、有機錫化合物およびコロイドシリカから本質的に成り、前記のシリコンエマルションが9～11.5の範囲内のpHを有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 前記のエマルション(i)の分散ポリマーにアルカリ金属珪酸塩とヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンとのグラフトコポリマ

ーが含まれ、前記のシリコーンエマルションが8.5～12の範囲内のpHを有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(5) 前記のポリオルガノシロキサンが、200,000～700,000の範囲内の平均分子量を有するポリジメチルシロキサンであり、前記のアルカリ金属珪酸塩が、ポリジメチルシロキサン各100重量部当り0.3～30重量部の量で使用される珪酸ナトリウムであり、そして、有機錫塩も存在する特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) 前記の有機錫塩が、ポリジメチルシロキサン各100重量部当り0.1～2重量部の量で存在するジオルガノ錫ジカルボキシレートである特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) 前記のエマルション(1)が、最初に、ポリジオルガノシロキサンの架橋を容易にするための十分なビニル置換シロキサン単位を含有し、少なくとも5000の平均分子量を有するヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンの安定

化された分散体を形成し、次いで、該分散体を処理して前記の分散されたポリジオルガノシロキサン内に遊離基を形成させることによつて架橋作用を付与し、次いで、コロイドシリカを添加して製造されたエマルションである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、無機繊維を含有する水性シリコーンエマルションから形成されたエラストマー発泡体に関する。

ミューラー (Mueller) 等は、1967年3月28日発行の米国特許第3,311,115号において、シガレットフィルターのようなエアロゾールサスペンションの濾過用として有用な等方性多孔質気泡質発泡繊維構造を記載している。これらの構造は、ファイブリン化されたセルロース繊維のスラリーを製造し、次いでこれらを強固な樹脂および相容性ラテックス結合剤で処理することによつて形成される。前記のスラリーを発泡させ、所望のフィルター形状に注型し、乾燥させて泡を

破壊し、等方性、気泡質繊維構造中に約1～20重量%の凝固したラテックスと相互に結合された繊維を残す。

モディク (Modic) は、1969年2月4日に発行された米国特許明細書第3,425,967号において、発泡性オルガノポリシロキサン組成物および同組成物から生成された可塑性発泡体を教示している。彼の発泡体には、ビニル連鎖停止されたジオルガノポリシロキサン、ビニル含有樹脂状コポリマー、液体オルガノ水素ポリシロキサンおよび硬化性シリコーンエラストマーを形成するための白金触媒が含まれる。この組成物には、発泡体形成のための発泡剤、石棉、繊維状チタン酸カリウムから成る部類から選ばれる無機繊維状物質および所望により微細に分割された無機充填剤が含まれる。前記の無機繊維状物質は、発泡生成物の強度が向上し、硬化シリコーン発泡体の苛酷な燃焼によつて得られる生成物に予想外に強度を付与すると述べられている。この組成物は成分の全混合物を80～180℃のような高められた

温度に加熱することによつて発泡体に転化される。

モディク (Modic) は1980年2月19日発行の米国特許明細書第4,189,545号において、ビニル含有ポリシロキサン、所望により充填剤、水、水素含有ポリシロキサンおよび白金触媒から成るシリコーン発泡体を教示している。この成分は混合すると水素を遊離し、発泡体を形成しこれが硬化してシリコーンエラストマー発泡体を形成する。提案されている所望の充填剤の中には、ガラス繊維並びに炭素、炭酸カルシウムおよび粉砕された石英のような増量用充填剤がある。

サンズ (Sands) は1984年9月25日に発行された米国特許明細書第4,473,667号において、水を除去するとエラストマー生成物を得るのに好適な水性シリコーンエマルションからのシリコーンエラストマー発泡体の製造方法を開示している。サンズは機械的に安定な泡を生成させ、次いで水を除去して硬化エラストマー発泡体を形成している。彼は界面活性剤および増粘剤の適切な利用によつて泡を安定化している。

繊維で強化された気泡壁を有する連続気泡のシリコンエラストマー発泡体の製造方法が見出された。水を除去すると周囲温度で硬化してエラストマーフィルムになるシリコンエラストマーの水性、水中油型エマルジョンと長さ：直径の比が少なくとも10：1である25ミクロン未満の直径および10mm未満の長さを有する無機繊維を混合することによつて混合物が製造される。この混合物中に空気を分散させて泡を形成させる。この泡を、次いで乾燥させて水を除去すると繊維で強化された気泡壁を有する発泡体が生成される。

この発泡体は、繊維なしで製造された発泡体と比較すると向上したタフネス (toughness) を有する。

導電性繊維を使用すれば得られた発泡体を導電性にすることができる。

本発明は、

(A) (i) 100重量部の分散されたシリコンポリマーを供給するのに十分なシリコンエマルジョン、該シリコンエマルジョンは周囲温度で

ン発泡体の製造方法に関する。

シリコンエラストマーの水性エマルジョンを製造するため多様な方法が見出されている。これらのエマルジョンの多くは、周囲温度でエマルジョンから単に水を除去するだけでシリコンエラストマーを生成する。

泡から水を除去したときに十分に安定な発泡体を得られるかようなエマルジョンからの泡の製造方法も見出された。本発明の方法では、発泡体の気泡壁が無機繊維で強化された改善された発泡体を得られる。前記の繊維の使用によつて、該繊維を使用しないときより低密度の発泡体を得られることも予想外に見出された。

発泡体の製造の際に、導電性繊維を使用することによつて導電性発泡体を製造できる。この発泡体の導電性は適用する圧力によつて変化するから、導電性発泡体は、圧力測定装置および電子スイッチとして使用できる。

本発明の として使用されるエマルジョンは、エラストマーの分散相を含有するエマルジョンで

乾燥させると硬化してエラストマーフィルムとなる水性水中油型エマルジョンとして存在し、該エマルジョンにシリコンポリマー、界面活性剤、水および所望により充填剤、硬化剤および増粘剤が含まれ、該エマルジョンが35～80重量%の固形分含量を有するものであり；そして

(ii) 長さ：直径が10：1より大きい比である25ミクロン未満の直径および10mm未満の長さを有する無機繊維5～50重量%から本質的に成る群から選ばれる成分を大気圧で一緒にして工程(ii)において安定な泡を形成することができる安定なエマルジョンである混合物を形成し；次いで、

(a) 前記の混合物中に空気を分散させて安定な泡を発生させ、同時に泡全体に繊維を分散させ；次いで、

(b) 前記の安定な泡から水を除去し、繊維で強化されたシリコンエラストマーの薄膜から成る気泡壁を有する連続気泡発泡体を生成させることから本質的に成ることを特徴とするシリコー

ある。周囲温度で乾燥させたときこのエマルジョンは、エラストマーを生成する。エマルジョン粒子は、水がまだ存在する間、架橋粒子として水性水中油型エマルジョン中に存在する。エマルジョンから水が除去されてエマルジョンの乾燥または硬化の間に粒子間架橋が起こる。

エマルジョン(i)には、コロイドシリカ、アルカリ金属珪酸塩、および連続水相中に分散されたオルガノシリケートから成る群から選ばれる物質も含まれる。この物質が乾燥弾性生成物の強化を行うかおよび(または)エラストマー中の架橋に関与する。この物質の正確な機能は、本発明で有用な別種のシリコンエマルジョンの下記の論議においてさらに説明する。

本発明の方法において使用される繊維は、多くはアルカリ性である水性エマルジョンによつて不利な影響を受けない無機繊維である。繊維はエマルジョン中に分散できるように25ミクロン未満の直径および10mm未満の長さを有する。直径10ミクロン未満、長さ5mm未満の繊維が好まし

い。繊維の直径が小さく、長さが短いほど、これらが容易かつ均一にエマルション中に分散できる。5ミクロン未満の直径および1mmまたはそれ以下の長さを有するガラス繊維が好ましい。約3ミクロンの直径および約1mmの長さのガラス繊維が非常に良好な機能を果たすことが見出されている。有用な繊維の最小直径は1ミクロンであり、有用な繊維の最小長さは約20ミクロンである。強化用繊維は、繊維長がそれらの直径より少なくとも10倍はなければならないから小さい粒状充填剤ではなく繊維である。

本発明の方法において使用される繊維は、少なくとも2種の異なる機能を果たす。繊維は発泡体の気泡壁の強化用としての役目をしより剛性のある発泡体にする。繊維はまた、空気が水性エマルションと繊維との混合物中に分散されたとき比較的安定な泡を生成させる役目をする。比較的安定な泡は、さらに多くの空気をエマルション中に混合させ、密度が比較的小さい泡を与える。繊維はまた泡を安定させる結果、泡が形成された後水が除

ルシウム、砕砕石英、カーボンブラックおよび金属酸化物のような水性シリコーンエマルションにおいて有用なことが公知のものが含まれるであろう。

本発明で使用されるエマルション(i)は、独特に有用であることが見出されている。このエマルションの分散された粒子は、繊維が添加される前に架橋されているから、繊維はエマルションの連続相中に残り、分散されたポリマー粒子の部分とはならない。エマルションが乾燥するに伴い分散されたポリマー粒子および分散された繊維はますます相互に近づけられる。乾燥フィルムでは、繊維は繊維間の空間を占有している架橋ポリマー粒子と相互にランダムに接触しており、架橋ポリマー粒子は、固体の連続極性相によつて相互に結合されているものと考えられている。乾燥生成物のこの独特の形態の成果は、最終発泡体の気泡壁を強化するための繊維の異常な効率的利用によるものである。

エマルション(i)は、水の連続相を伴う分散さ

去されている圓泡が収縮または破壊されない。

繊維が導電性であれば、得られた発泡体を導電性にできる。導電性グラファイト繊維およびニッケル被覆したグラファイト繊維が有用であることが見出されている。銀および金のようなエマルションによつて影響を受けない他の金属によつて被覆されたグラファイト繊維も有用である。シランでサイジングされたニッケル被覆グラファイト繊維は、エマルション(i)中に容易に分散される。直径約4~20ミクロン、長さ約1~5mmのステンレス鋼繊維は、エマルション中への適切な分散が比較的困難である。しなやかなステンレス鋼は、混合の間に凝集するが、比較的もろいガラスまたはグラファイト繊維は混合の間に凝集するより破壊される傾向がある。ステンレス鋼繊維は、ニッケル被覆したグラファイト繊維のように発泡体を導電性にはできない。

各種の繊維または繊維と粒状充填物の他の種類の混合物も使用できる。有用な粒状充填剤には、ガラス球、金属被覆したガラス球シリカ、炭酸カ

れたエラストマーを有する水性エマルションであり、周囲温度で乾燥させると硬化してエラストマーフィルムになる。

(i)の好ましいエマルションはシリコーンエマルション、すなわち、エラストマーがポリオルガノシロキサンを基剤とするエマルションである。1980年9月9日にジョンソン(Johnson)等が発行された米国特許明細書第4,221,688号に記載されているようにアニオン状に安定化されたヒドロキシル化ポリオルガノシロキサンおよびコロイドシリカの分散相およびpHが9~11.5である水の連続相を有するシリコーンエマルションが本発明の(i)として使用するのに好ましいエマルションである。米国特許明細書第4,221,688号には、前記のエマルションおよびかようなエマルションの製造方法が開示されている。ヒドロキシル化ポリオルガノシロキサンは、エマルションから水を除去後に得られる生成物にエラストマーの性質を付与する。これらは少なくとも5,000、好まし

くは200,000~700,000の範囲内の平均分子量をもたなければならない。ヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンは、有機基は1基当り7個未満の炭素原子を含有する一価炭化水素基および1基当り7個未満の炭素原子を含有する2-（パーフルオロアルキル）エチル基である。ヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンが少なくとも50%のメチル基を含有するのが好ましく、ポリジメチルシロキサンが好ましい。ヒドロキシル化ポリオルガノシロキサンは、1分子当り約2個の珪素結合ヒドロキシル基を有するものが好ましい。

最も好ましいヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンは、重合方法およびエマルション中のヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンが示されている米国特許明細書第3,294,725号にフィンドレー（Findley）等によつて記載されているアニオン性エマルション重合方法によつて製造されたものである。ヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンの他の製造方法は、ヒドロキシル

化ポリジオルガノシロキサンおよびそれらの製造方法が示されている米国特許明細書第2,891,920号にハイド（Hyde）等によつて記載されている。

前記に引用した米国特許第4,221,688号のエマルションは成分としてコロイドシリカを必要とする。任意のコロイドシリカが使用でき、好ましいコロイドシリカは、水性媒質中で得られるものである。ナトリウムイオンで安定化された水性コロイドシリカは、かようなナトリウムで安定化されたコロイドシリカを9~11.5のpHにするための追加の成分を添加することなく使用してもpHの要求条件に合致するので特に有用である。コロイドシリカの好ましい量は、ポリジオルガノシロキサンの約100重量部当り1~25重量%である。

上記に引用した米国特許第4,221,688号のエマルションは、該エマルションの製造とそのシリコーンエマルションから周囲条件下で水の除去によつてエラストマー生成物が得られるまで

の時間を1~3日の許容範囲に貯蔵時間を減少させるため有機錳化合物、好ましくはジオルガノ錳ジカルボキシレートを利用している。ジオルガノ錳ジカルボキシレートは、ポリジメチルシロキサンの各100重量部当り0.1~2重量部の量で使用できる。好ましいジオルガノ錳ジカルボキシレートはジオクチル錳ジラウレートである。

上記に引用した米国特許第4,221,688号のエマルションは、アニオン性界面活性剤および水を使用して1分子当り約2個の珪素結合ヒドロキシル基を含有するヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンを乳化させ、コロイドシリカおよび有機錳化合物を添加し、得られたエマルションのpHを9~11.5の範囲に調整することから本質的に成る方法によつて製造される。

本発明の として有用な他のエマルションは、1981年1月13日セーム（Saam）に発行された米国特許明細書第4,244,849号に記載されており、同特許には前記のエマルション並びにかようなエマルションの製造方法が開示されて

いる。このエマルションには、連続水相とヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンと前記の連続水相中に存在するアルカリ金属珪酸塩とのグラフトコポリマーであるアニオン状に安定化された分散されたシリコーン相から成る。このエマルションは、8.5~12の範囲内のpHを有する。この態様において有用なヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンは前記したものと同じである。好適なアルカリ金属珪酸塩は、水性溶液として使用するのが好ましい水溶性珪酸塩である。ポリジオルガノシロキサン各100重量部当り0.3~30重量部の量の珪酸ナトリウムが好ましい。エマルションの製造の間に、ヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンとアルカリ金属珪酸塩との反応の触媒作用をする有機錳化合物を添加する。ジオルガノ錳ジカルボキシレートが好ましい有機錳塩であり、ポリジオルガノシロキサン各100重量部当り0.1~2重量部で使用される。好ましいジオルガノ錳ジカルボキシレートは、ジオクチル錳ジラ

ウレートである。

これらのエマルションは、ヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンのアニオン状に安定化された水性エマルション、アルカリ金属珪酸塩の水性溶液およびエマルション中の有機錫塩を、全成分が水中の分散に分散された粒子として最初に存在するように互に混合することによつて好ましく製造される。必要ならばエマルションのpHを8.5～12の範囲に調整する。熟成によつて、珪酸塩とポリジオルガノシロキサンとが分散された粒子のグラフトコポリマーを形成し、その分散された粒子中にポリジオルガノシロキサンが架橋されている。このエマルションを乾燥させるとエラストマーが形成される。

本発明のエマルション(i)として有用な他のエマルションは、エマルションおよびその製造方法が開示されている1981年2月3日にウィリング(Willing)に発行された米国特許明細書第4,248,751月に記載されている。本発明に使用するためには、このエマルションにコロイ

ドシリカの添加が必要である。このエマルション

は、仍ビニル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンと珪素結合水素原子を有するオルガノシリコン化合物とを、水および界面活性剤を使用して乳化させエマルションを形成し、白金触媒を添加し、エマルションを加熱して架橋シリコーンエラストマーの分散相を形成し、次いで、コロイドシリカを添加することから成る方法によつて生成されたエマルションである。ビニル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン(仍)は、トリオルガノシロキシ基を末端基とするポリジオルガノシロキサンであり、1分子当り2個のビニル基を有し、1個より多いビニル基が結合している珪素原子がないものが好ましい。残余の有機基は、好ましくは6個またはそれ以下の炭素原子を有するものであり、メチル、エチル、フェニルおよび3,3,3-トリフルオロプロピル基から成る群から選ばれる有機基が好ましく、その基の少なくとも50%はメチル基である。ポリジオルガノシロキサンは、25℃で0.1～100Pa・sの粘度を持た

ねばならない。

この態様においては、オルガノシリコン化合物(仍)は、珪素結合水素原子を含有するものである。この化合物は、架橋剤として有用な珪素結合水素原子を含有し、(仍)の1分子当り平均少なくとも2.1個の珪素結合水素原子を供給する任意の化合物または化合物の組合せでよい。かような化合物は、かようなオルガノシリコン化合物が示されている1972年10月10日にポルマンティア(Polmanter)等に発行された米国特許明細書第3,697,473号に例証されているように当業界において公知である。好ましいオルガノシリコン化合物は、(仍)1分子当り2個の珪素結合水素原子を含有し、有機基が1～12個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル、および3,3,3-トリフルオロプロピル基から成る群から選ばれ、1個より多い珪素結合水素原子と結合している珪素原子がなく、1分子当り500個より多くない珪素原子を有するオルガノシロキサン化合物、(仍)1分子当り少なくとも3個の珪素結合水素原子を

有し、その有機基が前記のR'で定義した基から選ばれ、1個より多い珪素結合水素原子と結合している珪素原子がなく、1分子当り75個より多くない珪素原子を有するオルガノシロキサン化合物から本質的に成る混合物である。この混合物は、少なくとも10%の珪素結合水素原子は(仍)または(仍)に由来し、(仍)と(仍)との組合せで混合物の100重量%になるような混合物である。このオルガノシリコン化合物は、ビニル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン(仍)中の各ビニル基に対して化合物(仍)中の珪素結合水素原子が0.75～1.50で存在するように添加されるのが好ましい。

この態様のエマルションは、前記に引用した米国特許第4,248,751号に示されたようにポリジオルガノシロキサン(仍)とオルガノシロキサン化合物(仍)とを水と界面活性剤とで乳化させることによつて製造される。好ましい方法は、混合方法およびこの態様で使用方法が示されている前記

に引用した米国特許明細書第3, 294, 725号に示されている方法である。(f)および(g)のエマルションが製造された後に、白金触媒を添加する。次いで、エマルションを加熱して、成分(f)および(g)が白金触媒の存在下で反応するに伴い架橋されたシリコーンエラストマーの分散相が形成される。架橋ポリマーが形成された後に、好ましくはコロイドシリカの水性分散体の形態でコロイドシリカをエマルションに添加する。コロイドシリカの量は必須ではなく、エラストマーの100重量部当り70重量部までのシリカとして添加でき、約25重量部の添加が好ましい。エマルションが乾燥されると、生成物はコロイドシリカによつて形成された固体極性連続相中の架橋エラストマーの分散された相である。

本発明のエマルション(i)として有用な他のエマルションは、1981年6月16日にセーム(Saam)等により発行された米国特許明細書第4, 273, 634号に記載されており、同特許明細書には、エマルション中にコロイドシリカ

には約0.03~0.06モル%のビニル置換シロキサン単位が好ましい。

安定化された分散体を形成する好ましい方法は、好ましくは前記に引用した米国特許明細書第3, 294, 725号の方法によるエマルション重合によつてポリジオルガノシロキサンを製造することである。

ビニル置換シロキサン単位を含有するヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンの分散体が製造された後に、分散されたポリジオルガノシロキサン内にラジカルを形成することによつて架橋作用が付与されるようにこれを処理する。分散体を破壊または凝集させることなく分散体粒子内にラジカルを生成できる限りにおいて、ポリジオルガノシロキサンを架橋させるラジカルを生成するための当業界で公知の任意の方法を本発明において使用することができる。一般に架橋を誘導する基は、ポリジオルガノシロキサンの活性化エネルギーによつて直接生成させるかまたは小滴中に溶解させたラジカル生成薬剤の活性化エネル

が存在する場合には、本発明において有用なエマルションおよびその製造方法が示されている。この態様のエマルションは、ポリジオルガノシロキサンの架橋を容易にするために十分なビニル置換シロキサン単位を含有し、少なくとも5000の重量平均分子量を有するヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンの安定化された分散体を最初に形成することによつて製造されたエマルションから成る。好ましい重量平均分子量は200, 000~700, 000の範囲内である。前記のヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンの有機基は、1基当り7個未満の炭素原子を有する一価炭化水素基および1基当り7個未満の炭素原子を有する2-(パーフルオアルキル)エチル基である。前記の基の少なくとも50%がメチル基であるのが好ましく、同時に、好ましいポリジオルガノシロキサンがジメチルシロキサン単位とメチルビニルシロキサン単位とを含有するコポリマーであるのが好ましい。ビニル置換シロキサン単位の量は必須ではなく、典型的

ギーによつて生成させることができる。

分散されたポリジオルガノシロキサンの活性化エネルギーによつて直接ラジカルを生成させる方法は、分散体を架橋が行なわれるまでγ線のような高エネルギー照射に曝らすことである。他の方法は、分散体のシリコーン粒子中に溶解されているラジカル生成薬剤の活性化エネルギーによる方法である。好ましいラジカル生成薬剤には、シリコーンゴムの加硫用として好適である周知の有機過酸化物が含まれる。ラジカル生成薬剤をエマルション中溶解させ、次いで、そのエマルションをその薬剤がラジカルを生成する高められた温度に加熱し、ポリジオルガノシロキサンを架橋させる。

エマルション中のポリジオルガノシロキサンが架橋した後、好ましくはコロイドシリカの水性分散体の形態でコロイドシリカをエマルションに添加する。コロイドシリカの量は必須ではなく、ポリジオルガノシロキサンの100重量部当り70重量部まで添加できるが、好ましいコロイドシリカの量は約10~25重量部である。



本発明の(i)において有用な他のエマルションは、1984年6月26日にヒューブナー(Huebner)およびセーム(Saam)によつて出願され、同じ譲受人を有し、エマルションおよびその製造方法が記載されている「ポリオルガノシロキサンラテックス」の題名の米国特許出願第624,545号に記載されている。この方法における架橋ポリオルガノシロキサンの水性エマルションの製造方法は、ヒドロキシル末端封鎖されたポリオルガノシロキサンを、3または4個の加水分解性基を有する加水分解性シラン、式 $R' C_6 H_4 SO_3 H$ (式中、 $R'$ は少なくとも6個の炭素原子の一価脂肪族炭化水素基である)の化合物および $R' O SO_2 OH$ (式中、 $R'$ は上記に定義したのと同じである)から成る群から選ばれる界面活性アニオン性触媒および水中油型エマルションを形成するための十分な水と混合する。この混合物を直ちに均質化し、次いで、約15~30℃で少なくとも5時間pH5未満で架橋ポリマーが形成されるまで重合させる。架橋した

せる。空気は混合物に空気を吹込んで分散させるか、混合装置を使用して混合またはかく拌によつて空気を混合物中に入れる。少量の物質に対しては手または例えばへらを使用して混合または分散させることができる。かく拌は、混合物中に空気を泡立て泡を発生させるのに十分はげしくなければならない。回転ビーターを有する工業用調理型ミキサーは、繊維の過度の破壊を生ずる大量の剪断がなく良好な混合作用が付与される。かようなミキサーは、空気を混合物中で泡立たせ、泡を生成させる。

低剪断力でしかも十分に成分を混合させ、混合物中に空気を分散させ泡を生成させるミキサーは、混合物中を上下に移動できる中心軸を有し、その軸には容器とほぼ同じ寸法の有孔板が取付られているミキサーである。前記の板と軸とが混合物中を上下するに伴い、混合物は孔を通してかく乱しながら流れ、繊維に高い剪断力を与えることなく繊維および他の成分を混合し、分散させる。有孔板がミキサーの表面より上に上昇するように調整

ポリマーエマルションを次いで7より大きいpHに中和し、そして、1重量部より多いコロイドシリカゾルまたはシルセスキオキサンの添加によつて強化する。

現時点では、周囲温度で乾燥させると硬化してエラストマーフィルムになる水性、水中油型シリコンエマルションが(i)のシリコンエマルションとして使用できると考えられている。

本発明では、最初にシリコンエマルション(i)と無機繊維(ii)とを一緒にして混合物を形成する。エマルション(i)には、追加の界面活性剤、乳化剤、増粘剤、充填剤および顔料のような少量の他の成分を含有することができる。エマルションは35~80重量%の固形分含量を有する。固形分含量は、2gのエマルション試料を空気循環炉中150℃で1時間加熱後に残留する非揮発性物質の重量%である。この試料は直径60mm、深さ15mmのアルミニウムホイル皿中に入れる。この混合物をかく拌して繊維を含む成分を均一に分散させ、混合物全体に空気を分散させて泡を形成さ

することによつて空気は混合物中に押込まれ泡を発生させる。

繊維が均一に分配され、均一な泡が形成された後に、その泡を所望によつて破裂すべき表面または金型中、容器もしくは空隙に注ぐ。この泡は安定であり、すなわち、このエマルションの性質および成分のためおよび繊維の存在のため、混合を停止した後も泡として残留する。繊維は泡の気泡壁を強化しているようであり、そのため繊維が存在しない場合より密度の低い泡が形成できる。水を除去することによつて安定な泡は連続発泡体に転化される。水は周囲条件で蒸発させることによつて最も容易に除去できる。水はまた安定な泡を熱空気炉中に置くか、これをマイクロ波エネルギーで処することによつても除去できる。繊維は泡が水を除去する間も気泡壁を強化するため泡は収縮したりつぶれたりしない。泡が乾燥した後に得られた連続気泡発泡体は、繊維で強化された気泡壁を有する。この発泡体の密度は、繊維自体が高い密度を有する繊維を含有していてもこれを含

まない発泡体の密度より低い。

本発明の方法によつて製造された発泡体は、繊維を含有しない発泡体より強靱である。この発泡体は一定の空間を充填するのに要する物質量は少ない。この発泡体は、強靱かつ良好な耐候性を有するため、コーキング材料とし有用である。

繊維を使用したときの本発明の方法によつて製造された特別の態様は、導電性である。この方法によつて製造された導電性発泡体は、電磁遮蔽を必要とする接合部の密封に使用することができる。この発泡体は圧力によつて電導度が増加するから、この原理に基づいて電気スイッチまたは測定装置を設計することができる。

次の実施例を本発明を説明するために示すが、特許請求の範囲に適切に記述された本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。部または%で示した量は、重量部または重量%である。

#### 実施例 1

ガラス繊維で強化されたシリコーンエマルシオンポリマーから製造された発泡体を製造し、そし

125部の水の連続相を含有した。

300gの上記の硬化性エマルションB、50重量%の固形分含量を有するコロイドシリカゾル25.7g、固形分含量28重量%のアクリル系増粘剤の水性溶液11.45g、ラウリル硫酸ナトリウムの50重量%の水性溶液9.46gおよび平均直径3.2 $\mu$ 、平均長さ1mm未満のガラス繊維12.84gを混合してガラス繊維を含有するエマルションであるエマルションCを製造した。このエマルションは、シリコーンポリマー100重量部当り10重量部のガラス繊維を含有した。この配合物を、容器、軸に取付けられた一連の有孔板を有する中心軸から成る低剪断ミキサー中に入れた。軸が上下に移動すると容器の内容物は、有孔板を通して流動した。この板を300ストロークで動かし、ガラス繊維を含む全配合物を完全に分散させることにより泡が発生し、またミキサー中に空気を押込み泡を形成させた。この泡をポリエチレンを被覆した紙上に流延し、乾燥させた。泡を乾燥して得られた発泡体は、158 kg/m<sup>3</sup>

で評価した。

25℃で約0.08 Pa·sの粘度、および約1.2%のOH基を有するヒドロキシル末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン液体100部、水54部およびラウリル硫酸ナトリウムの30%水性分散液4.1部を混合して水性エマルションポリマーを製造した。この混合物を均質化し、次に1.1部のドデシルベンゼンスルホン酸と混合した。前記のシロキサンの混合を室温で16時間行つた後、0.54部の、水中のジメチルアミンの50重量%分散液を添加して混合物をアルカリ性にした。これはエマルションAである。

60%のポリマーを有する上記のエマルション2520g、15%のコロイドシリカを有するコロイドシリカゾル1006gおよび水中のジオクチル錫ジラウレート50%分散体30gとを混合して硬化性エマルションであるエマルションBを製造した。この硬化性エマルションは、100部の分散されたエラストマー、10部のコロイドシリカ、1部のジオクチル錫ジラウレートおよび

の密度を有した。発泡体の検査によつて気泡壁は、ガラス繊維で強化されたシリコーンエラストマーのうすい層から成つていた。

エマルションCと類似であるが、ガラス繊維の添加されていない比較エマルションを製造した。この非強化エマルションを上記のように発泡させ、次いで乾燥させた。繊維なしのこの発泡体は、194 kg/m<sup>3</sup>の密度であつた。

発泡体中の繊維によつて低密度の発泡体を得られた。この発泡体は、繊維なしで製造された同様な発泡体と比較して伸びが小さく強靱であつた。

シリコーンポリマー100重量部当り15重量部のガラス繊維を含有するエマルションを上記のようにして製造した。この強化エマルションを発泡させ、乾燥させて上記のように発泡体を得た。この発泡体の密度は153 kg/m<sup>3</sup>であつた。

#### 実施例 2

得られた発泡体に及ぼす混合時間の影響を評価するための実験を行つた。

10重量部のガラス繊維を含有するガラス繊維

含有エマルジョン試料を実施例1のエマルジョンCと同様にして製造した。この試料を低剪断ミキサー中に入れ、混合を開始した。板の700ストロークの後に、ミキサーを停止し、泡の試料を取り出し、紙コップ中に入れた。追加の試料で混合を続け1000および1500ストロークで試料を取り出した。泡を乾燥させた。得られた発泡体の密度は次表の通りであつた：

混合ストローク	密度
700	98.2 kg/m <sup>3</sup>
1000	95.0
1500	106

### 実施例3

ニッケル被覆したグラファイトの繊維を使用し、試料を製造した。

シリコンポリマー100重量部当り10重量部の繊維を使用し、カラス繊維をシランでサイズしたニッケル被覆グラファイト繊維と置換えて実施例1のエマルジョンCと同様にして第1エマル

ジョン試料を製造した。繊維は表示直径8μ、および厚さ0.5μのニッケル被覆を有するグラファイト繊維であつた。繊維の表示長は3.2mmであつた。これらはアメリカンシアナミド社から得られた「サイコム」(Cyccon) MCGであつた。

シリコンポリマー100重量部当り20重量部の前記の繊維を含有する第2エマルジョン試料を製造した。

シリコンポリマー100重量部当り23重量部の前記の繊維を使用して第3のエマルジョン試料を製造した。

各繊維強化エマルジョンを、実施例1のように発泡させ、流延し、乾燥させて発泡体を生成させた。各々の密度および電導度を測定し、その結果を次表に示す。

試料	ニッケル- グラファイト 繊維 部	密度 kg/m <sup>3</sup>	電導度 ohm/cm
1	10	199	36
2	20	181	4.6
3	23	146	2.5

### 実施例4

実施例1のエマルジョンA100部、実施例1のコロイドシリカゾル58部、ジエチルアミン1部、アクリル系増粘剤6.4部、実施例1のジオクチル錫ジラウレート0.3部および珪素-両泡剤0.2部を混合して硬化性シリコンエマルジョンであるエマルジョンDを製造した。このエマルジョンの固形分含量は約43重量%であつた。

上記のエマルジョンD400g、実施例3のサイズされたニッケル-被覆グラファイト繊維12gおよび18%固形分のナトリウムN-オクタデシルスルファクシナメート界面活性剤10gを、実施例1に記載の低剪断ミキサー中で混合して繊維強化発泡体を製造した。この発泡体は、100部のシリコンエラストマー当り7.78部の繊維を含有した。この混合物をミキサー中で555ストロークで分散させ、そして、発泡させた。この泡の一部をポリエチレン-被覆のクラフト紙上に注ぎ、乾燥させた発泡体(発泡体A)を形成した。得られた弾性の連続気泡発泡体は、約7.6

mmの厚さであり、気泡は約1~2mmの直径であつた。この発泡体の密度は319kg/m<sup>3</sup>であつた。

上記と同じ方法であるが、23.16gのサイズされたニッケル被覆グラファイト繊維(シリコンエラストマー100部当り15部の繊維)を添加して同様な繊維強化発泡体Dを製造した。この混合物をミキサー中709ストロークで分散させ、発泡させた。この泡の一部をポリエチレン被覆クラフト紙上に注ぎ、乾燥させて8.4mmおよび14mmの厚さの発泡体(発泡体B)にした。これらの連続気泡発泡体の密度は246kg/m<sup>3</sup>であつた。

これらの発泡体は導電性繊維で強化されているから、これらの発泡体は導電性であつた。中心に直径50.8mmの測定用電極があり、76.2mm×102mmのプレートに有するガード電極構造中に前記の発泡体を置いてその電気抵抗を測定した。このプレートを、発泡体の表面に加えられる圧力を調整しかつ測定できる機械の中に置いた。発泡体の体積抵抗率対加えた圧力は：

## 体積抵抗率、オーム・cm

圧力 Pa	発泡体A		発泡体B
	7.6mm厚さ	8.4mm厚さ	14mm厚さ
57	10,500	82	133
860	180	5.8	25
1722	90	4.3	13
3445	105	3.8	10
5740	127	4.9	13

であつた。

1.4mmの厚さであつた発泡体Bで2回目の試験を繰返したが、その結果は上記に示した値のほぼ $\frac{1}{2}$ であつた。

## 実施例5

実施例4のエマルションD300g、界面活性剤7.5g、サイズされたニツケル-グラフアイト繊維11.58g、および直径約25 $\mu$ を有する銀で被覆されたガラスビーズ115.8gの混合物をミキサー中500ストロークで混合し、成分を分散させ、泡を形成させた。この泡を次いで

中で混合して泡を発生させて比較発泡体を製造した。この泡を容器中に注ぎ、乾燥させて発泡体を形成した。この発泡体の密度は約256kg/m<sup>3</sup>であつた。

同じエマルションD100gと実施例4の界面活性剤1.3gとを混合し、実施例1と同じミキサー中の泡の中に実施例1のガラス繊維を混合して同様な発泡体を製造した。乾燥させて発泡体にしたこの泡は約176kg/m<sup>3</sup>の密度であつた。ガラス繊維の添加は、繊維自体の密度は他のどの成分より高いにも拘らず比較的低密度の発泡体が得られた。

## 実施例7

実施例4の硬化性シリコンエマルション300g、直径1 $\mu$ 、長さ40 $\mu$ を有するステンレス鋼繊維22.2gおよび直径2 $\mu$ および長さ30 $\mu$ を有するステンレス鋼繊維11.6gの混合物をへらで混合した。次いで、この混合物を実施例1に記載の低剪断ミキサー中に入れ、ミキサーの300サイクルによつて泡立たせた。この泡

ポリエチレン被覆クラフト紙上に注ぎ、乾燥させて、100部のシリコンエラストマー当り、100部の銀被覆ガラス微小球と10部のニツケル-被覆グラフアイトを有する厚さ約6.4mmの連続気泡発泡体を形成した。この発泡体は約372kg/m<sup>3</sup>の密度および約2mmの平均直径の細孔を有した。

実施例4のように導電率を測定し、次の結果が得られた：

圧力 Pa	体積抵抗率 ohm-cm
57	無限
860	3
1722	2.2
3445	1.5
5740	1.2

## 実施例6

実施例4のエマルションD404.7g、実施例4の界面活性剤4gを、工業用調理型ミキサー

を容器に70mmの深さまで注ぎ、乾燥させた。この泡の密度は約173kg/m<sup>3</sup>であつた。導電率は8.400オーム/cmと測定された。

代理人 浅 村 皓